

CARACTERIZACIÓN DE LA PRESENCIA DE COMPUESTOS PERFLUORADOS EN LIXIVIADOS DE VERTEDEROS DE RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSU) DEL NORTE DE ESPAÑA

Gómez-Lavín, Sonia¹; Fuertes, Inmaculada²; Elizalde, María P²; Urtiaga, Ane¹

¹Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación, Universidad de Cantabria, Avda. de los Castros s/n 39005 Santander, España, gomez@unican.es.

²Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco (UPV-EHU), Apdo. 644, 48080 Bilbao, España.

Resumen

Los lixiviados de vertedero se consideran una fuente de emisión de compuestos perfluorados (PFCs) al medio ambiente. Este trabajo presenta, por primera vez en España, datos sobre la caracterización de 11 ácidos carboxílicos perfluorados (PFCAs) y 5 ácidos sulfónicos perfluorados (PFSA) en lixiviados procedentes de 4 vertederos de RSU localizados en el Norte de la Península Ibérica. Además, evalúa la influencia de los tratamientos aplicados a los lixiviados, basados en bio-reactores con membranas, sobre la concentración y distribución de los PFCs. La concentración total de PFCs en los lixiviados brutos alcanzó valores de 1379 ng/L, mientras que en los lixiviados tratados fue aproximadamente el doble (3162 ng/L). Esta diferencia se explica fundamentalmente por la presencia de otros compuestos, pertenecientes a varias familias de fluorotelómeros, precursores de compuestos perfluoroalquílicos en los lixiviados. Los datos recogidos sientan las bases para la estimación de emisiones de PFCs al medio ambiente a través de los lixiviados de vertedero tratados.

Palabras clave: *Lixiviados, compuestos perfluorados, sulfonato de perfluorooctano (PFOS).*

1. Introducción

Los compuestos perfluorados (PFCs) son sustancias que han sido sintetizadas y ampliamente usadas desde 1950¹. Tienen múltiples aplicaciones en la sociedad actual: detergentes, espumas antiincendios, fabricación de polímeros fluorados y retardantes de llama, entre otros. Sin embargo, en la última década los Organismos de protección medioambiental han comenzado a regular su producción y usos, debido a su carácter persistente y no biodegradable. El sulfonato de perfluorooctano (PFOS) ha sido incluido en la lista de Compuestos Orgánicos Persistentes del Convenio de Estocolmo, y es considerado sustancia prioritaria en el marco de la política europea de aguas. Los vertederos de residuos sólidos urbanos (RSU) reciben grandes cantidades de artículos de consumo susceptibles de contener PFCs, y que pueden contaminar los sistemas acuáticos a través de los lixiviados de vertedero. Los estudios de caracterización de PFCs en lixiviados de vertedero de RSU se han llevado a cabo mayoritariamente en América del Norte^{3,4,5,6} y Europa^{7,8,9}, aunque recientemente se han publicado trabajos sobre vertederos en China¹⁰ y Australia¹¹. No se tiene constancia de la existencia de estudios de PFCs en vertederos de España. De los datos de estas publicaciones se concluye que los valores de concentración de los PFCs en lixiviados de vertedero son de los más elevados entre los valores documentados para aguas, sólo superados por los datos de aguas subterráneas contaminadas por el uso de espumas antiincendios¹². Si bien los lixiviados de vertedero de

RSU son mayoritariamente tratados in-situ en el propio vertedero, no hay evidencias de que los tratamientos convencionales aplicados reduzcan la concentración de PFCs⁸.

El objetivo de este trabajo es determinar la presencia de PFCs (11 ácidos carboxílicos perfluorados, PFCAs y 5 ácidos sulfónicos perfluorados, PFSAs) y los perfiles de distribución de la concentración en 4 vertederos de RSU localizados en el Norte de España, haciendo especial hincapié en la influencia que ejerce el tipo de proceso de tratamiento aplicado al lixiviado sobre la concentración de PFCs¹³.

2. Metodología

2.1 Descripción de los vertederos y caracterización de los lixiviados

Se tomaron muestras puntuales de lixiviado (2 L) en 4 vertederos de RSU localizados en el Norte de la Península Ibérica, que dan servicio a una población total de aproximadamente 1,8 millones de habitantes. En dos de los puntos de estudio, los lixiviados son tratados en las propias instalaciones del vertedero, en un reactor que integra un proceso biológico en dos etapas con una unidad de ultrafiltración (MBR/UF). El proceso biológico tiene lugar en un reactor presurizado (P=2,5 bar; T=37-40 °C) con una etapa aeróbica de nitrificación y una etapa anaerobia de desnitrificación, que requiere de la adición de una fuente de carbono (metanol) dada la baja relación C/N presente en el lixiviado, y consigue reducir tanto el contenido de amonio, que se elimina en más de un 95%, como la materia orgánica, especialmente la fracción biodegradable. Finalmente, la biomasa se separa de la corriente de lixiviado tratado en una unidad externa de UF tangencial en membranas tubulares. Las etapas de nitrificación y desnitrificación, así como la UF cuentan con corrientes de recirculación que permiten optimizar el grado de tratamiento. En la Tabla 1 se detalla la información sobre los vertederos y la caracterización físico-química de los lixiviados brutos y tratados.

Tabla 1. Resumen de la información sobre los vertederos de RSU, procesos de tratamiento y caracterización de las muestras de lixiviado.

Vertedero	Volumen lixiviado (m ³ /año)	Estado	Proceso de tratamiento ^a	Código muestra	pH	Conductividad (mS/cm)	COT ^b (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)
1	219.000	Activo	Ninguno	1A	7,8	7,8	1003	417	1012
			MBR/UF	1B	8,0	4,6	238	22	1007
2	264.054	Activo	Ninguno	2A	8,5	9,5	2613	846	1870
			MBR/UF	2B	7,0	4,5	491	46	1788
3	102.670	Clausurado (2014)	Ninguno	3	8,2	8,1	741	492	1286
4	95.261	Clausurado (2015)	Ninguno	4	7,9	4,5	971	535	967

^aMBR: Bio-reactor de membranas, UF: Ultrafiltración; ^bCOT: Carbono Orgánico Total

2.2 Metodología para el análisis de compuestos perfluorados

En primer lugar se optimizó la metodología de análisis para los PFCs detallados en la Tabla 2 en muestras de lixiviado. Esta metodología consta de dos etapas diferenciadas: preparación de muestras y análisis instrumental. Para ello se utilizaron muestras de lixiviado real que fueron dopadas con una disolución estándar de PFCs de concentración conocida (Laboratorios Wellington, Canadá). La preparación de muestras consistió en una primera extracción en fase sólida (SPE) utilizando los parámetros detallados en un trabajo anterior¹³. El análisis se realizó mediante cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC 1260 Series, Agilent) con detección mediante espectrómetro de masas de triple cuadrupolo (Quatro Micro QqQ, Waters) (HPLC-MS/MS). La separación analítica se realizó en una columna Kinetex Phenomenex C18 (50 x 2,1 mm x

2,6 μm) a 35 $^{\circ}\text{C}$. Se validó el método determinando las tasas de recuperación de los estándares internos (IS) (disolución estándar añadida antes de la SPE que contiene PFCs marcados isotópicamente con $^{13}\text{C}_{12}$ según se indica en la Tabla 2), la linealidad, repetibilidad, límites de detección y cuantificación, así como blancos del procedimiento. Los porcentajes de recuperación obtenidos de los IS estuvieron comprendidos en el rango 54,5 – 80 % ($n=12$). Los valores de concentración de los PFCs en las muestras de lixiviado se corrigieron con los valores del porcentaje de recuperación de los IS del método analítico.

Tabla 2. Compuestos perfluorados analizados, estándares internos (IS), abreviatura, fórmula molecular y pureza.

Disolución estándar multipatrón de PFSA's			
Compuesto	Abreviatura	Fórmula	Pureza %
1-Perfluoro-butanosulfonato de potasio	L-PFBS	$\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{K}$	>98
1-Perfluoro-hexanosulfonato de sodio	L-PFHxS	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3\text{Na}$	>98
1-Perfluoro-heptanosulfonato de sodio	L-PFHpS	$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{SO}_3\text{Na}$	>98
1-Perfluoro-octanosulfonato de potasio	L-PFOS	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Na}$	>98
1-Perfluoro-decanosulfonato de potasio	L-PFDS	$\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{SO}_3\text{Na}$	>98
Disolución estándar multipatrón de PFCAs			
Compuesto	Abreviatura	Fórmula	Pureza %
Ácido perfluoro-n-butanoico	PFBA	$\text{C}_3\text{F}_7\text{COOH}$	>98
Ácido perfluoro-n-pentanoico	PFPeA	$\text{C}_4\text{F}_9\text{COOH}$	>98
Ácido perfluoro-n-hexanoico	PFHxA	$\text{C}_5\text{F}_{11}\text{COOH}$	>98
Ácido perfluoro-n-heptanoico	PFHpA	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{COOH}$	>98
Ácido perfluoro-n-octanoico	PFOA	$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOH}$	>98
Ácido perfluoro-n-nonanoico	PFNA	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COOH}$	>98
Ácido perfluoro-n-decanoico	PFDA	$\text{C}_9\text{F}_{19}\text{COOH}$	>98
Ácido perfluoro-n-undecanoico	PFUdA	$\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{COOH}$	>98
Ácido perfluoro-n-dodecanoico	PFDoA	$\text{C}_{11}\text{F}_{23}\text{COOH}$	>98
Ácido perfluoro-n-tridecanoico	PFTTrDA	$\text{C}_{12}\text{F}_{25}\text{COOH}$	>98
Ácido perfluoro-n-tetradecanoico	PFTeDA	$\text{C}_{13}\text{F}_{27}\text{COOH}$	>98
Disolución estándar multipatrón IS			
Compuesto	Abreviatura	Fórmula	Pureza %
Ácido perfluoro-n- [1,2,3,4- $^{13}\text{C}_4$] butanoico	MPFBA	$[\text{2,3,4-}^{13}\text{C}_3]\text{F}_7^{13}\text{COOH}$	>98
Ácido perfluoro-n- [1,2- $^{13}\text{C}_2$] -pentanoico	MPFHxA	$\text{C}_4\text{F}_9[\text{2-}^{13}\text{C}]\text{F}_2^{13}\text{COOH}$	>98
Ácido perfluoro-n-[1,2,3,4- $^{13}\text{C}_4$] octanoico	MPFOA	$\text{C}_4\text{F}_9[\text{2,3,4-}^{13}\text{C}_3]\text{F}_6^{13}\text{COOH}$	>98
Ácido perfluoro-n-[1,2,3,4,5- $^{13}\text{C}_5$] nonanoico	MPFNA	$\text{C}_4\text{F}_9[\text{2,3,4,5-}^{13}\text{C}_4]\text{F}_8^{13}\text{COOH}$	>98
Ácido perfluoro-n-[1,2- $^{13}\text{C}_2$] -decanoico	MPFDA	$\text{C}_8\text{F}_{17}^{13}\text{CF}_2^{13}\text{COOH}$	>98
Ácido perfluoro-n-[1,2- $^{13}\text{C}_2$]undecanoico	MPFUdA	$\text{C}_9\text{F}_{19}^{13}\text{CF}_2^{13}\text{COOH}$	>98
Ácido perfluoro-n-[1,2- $^{13}\text{C}_2$]dodecanoico	MPFDoA	$\text{C}_{10}\text{F}_{21}^{13}\text{CF}_2^{13}\text{COOH}$	>98
1-Perfluoro [$^{18}\text{O}_2$]hexanosulfonato de sodio	MPFHxS	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{S}[\text{O}_2^{18}]\text{ONa}$	>94
1-Perfluoro-[1,2,3,4- $^{13}\text{C}_4$] octanosulfonato de sodio	MPFOS	$\text{C}_4\text{F}_9[\text{1,2,3,4-}^{13}\text{C}_4]\text{F}_8\text{SO}_3\text{Na}$	>98

3. Resultados

3.1 Concentración total y perfiles de distribución de PFCs en los lixiviados

La caracterización de PFCs en los lixiviados mostró que de los 16 PFCs analizados, 8 de ellos fueron detectados en las 6 muestras de lixiviado objeto de estudio. En la Figura 1 se muestran las concentraciones totales de PFCs (Figura 1a) y la distribución de PFCs en los lixiviados, expresado como distribución másica (Figura 1b). La concentración de PFCs en los lixiviados brutos (16 Σ PFCs) osciló en un rango desde 639,2 ng/L (vertedero 3) hasta 1378,9 ng/L (vertedero 2). Sin embargo, en los lixiviados tratados la variación fue mayor: 856 ng/L (vertedero 1) hasta 3162,3 ng/L (vertedero 2). En este punto se debe hacer hincapié en el método de muestreo, ya que no tuvo en cuenta el tiempo de residencia del lixiviado en el sistema de

tratamiento, y por tanto, al ser muestras puntuales, el lixiviado tratado no se corresponde exactamente con la muestra tomada a la entrada de la unidad de tratamiento MBR/UF.

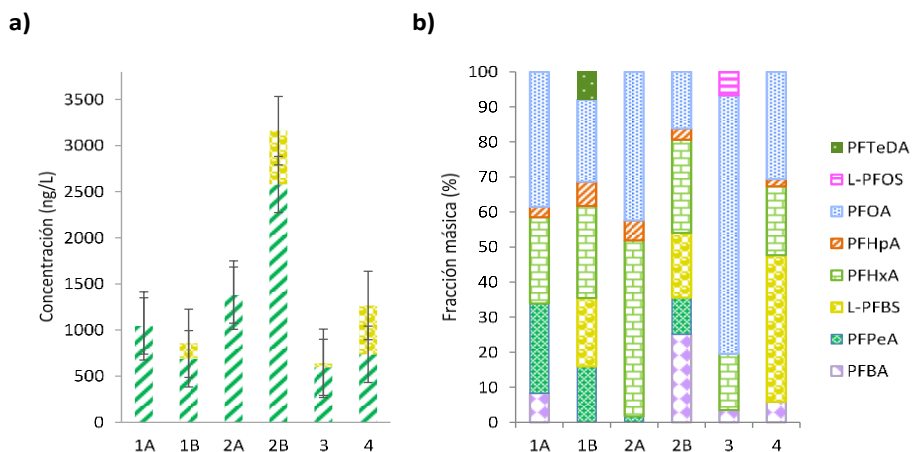


Figura 1. Concentración de PFCAs, Concentración de PSFAs y de PFCs totales (a); fracción másica de PFCs individuales en los lixiviados de los diferentes vertederos de estudio (b)

Predominó la presencia de PFCAs sobre los PSFAs, lo que está en concordancia con los resultados documentados para PFCs en lixiviados de Estados Unidos, Alemania y Dinamarca^{5,8}. La Figura 1b muestra que en términos generales el PFOA fue el compuesto mayoritario en todas las muestras de lixiviado bruto, con una contribución media del 42,6 % sobre el total de la concentración de PFCs. No obstante, los compuestos PFHxA y PFBS fueron los PFCs predominantes en dos de los vertederos. La mayor abundancia de PFOA se puede explicar por el uso histórico de artículos de consumo fabricados con PFCs de cadena C8, y dado que los lixiviados de estudio se consideran lixiviados maduros por la edad de los vertederos, es esperable encontrar tanto PFOA como PFHxA. Finalmente, se estimó el flujo de emisión de PFCs al sistema acuático como el producto de la concentración total de PFCs ($16 \sum \text{PFCs}$) en cada vertedero multiplicado por el volumen anual de lixiviados generado. La emisión de PFCs estimada osciló desde 65,6 g/año hasta 835 g/año, con un flujo másico acumulado de 1209 g/año de PFCs como resultado de los lixiviados generados en los 4 vertederos de estudio. Considerando que los 4 vertederos del Norte de la Península Ibérica dan servicio a una población total de 1,8 millones de habitantes, la emisión promedio de PFCs estimado fue de 672 $\mu\text{g}/\text{año} \times \text{habitante}$.

3.2 Efecto del tratamiento MBR sobre la concentración de PFCs.

La aplicación de un tratamiento al lixiviado mediante un reactor biológico con membranas demostró que éste no es efectivo para la eliminación de PFCs, como se puede observar en la Figura 2. Estos resultados son consistentes con el aumento de la concentración de PFCs reportado en la bibliografía^{8,10} en lixiviados de vertedero después de la aplicación de un tratamiento biológico. La elevada energía del enlace C-F convierte a los PFCs en compuestos recalcitrantes frente a la biodegradación. De acuerdo a los resultados de la Figura 2, la concentración de PFHpA, PFHxA y PFPeA aumentó después de la aplicación del tratamiento MBR. Otros PFCs como el PFBA y L-PFBS aparecieron después del tratamiento. El aumento de los PFCAs se puede deber a la potencial degradación de precursores presentes en los lixiviados como 6:2 fluorotelómeros del tipo alcoholes o sulfonatos, y a la persistencia de los propios PFCAs frente a la biodegradación. De hecho, el continuo aumento del uso del compuesto 6:2 fluorotelómero sulfonato ha hecho que esta sustancia esté presente también en los lixiviados, y de acuerdo a los estudios sobre biodegradación de este PFC, se ha demostrado que se degrada hasta PFHxA y PFBA¹⁴. La explicación al aumento del PFHpA puede atribuirse a la biodegradación de compuestos del tipo 8:2 fluorotelómeros. Del mismo modo, la generación de L-PFBS después del tratamiento se puede atribuir a la degradación de otros precursores como las sulfonamidas.

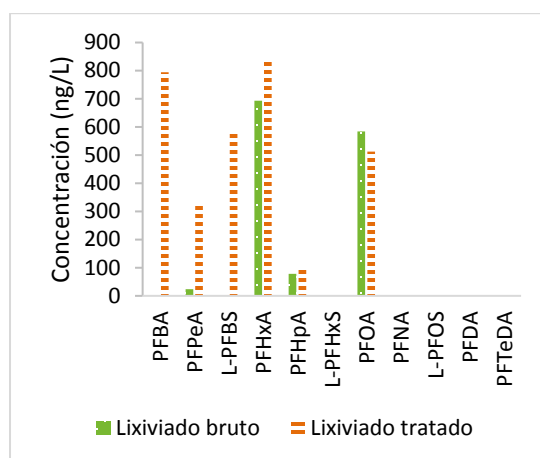


Figura 2. Concentración individual de PFCs antes y después del tratamiento del lixiviado en el vertedero 2.

La baja o nula eficacia de los procesos biológicos de tratamiento de aguas para la eliminación de PFCAs, hace necesario el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan la degradación y mineralización de este tipo de compuestos, ámbito en el que están destacando las prometedoras características de los procesos de degradación electroquímica, que permiten la mineralización de PFOA y PFOS^{15,16,17}.

4. Conclusiones

Este trabajo presenta, por primera vez en España, resultados de la caracterización de PFCs (11 PFCAs y 5 PFSAs) en muestras de lixiviados de 4 vertederos de RSU localizados en el Norte de la Península Ibérica, incluyendo la evaluación de la influencia del tratamiento de los lixiviados sobre el contenido total y la distribución de PFCs. La concentración de PFCs en los lixiviados brutos (16 Σ PFCs) osciló en un rango de concentraciones desde 639,2 ng/L (vertedero 3) hasta 1378,9 ng/L (vertedero 2), mientras que en los lixiviados tratados el rango fue: 856 ng/L - 3162,3 ng/L en el vertedero 1 y 2, respectivamente. Los PFCAs predominaron sobre los PFSAs, y a su vez, los compuestos de cadena corta (C_4 - C_8) fueron más abundantes que los de cadena larga. El tratamiento de los lixiviados en reactores biológicos con membranas (MBR) no fue efectivo para la eliminación de los PFCs en las muestras de estudio. La concentración total de PFCs (16 Σ PFCs) detectada en los lixiviados tratados del vertedero 2 fue el doble a la medida en los lixiviados brutos del mismo vertedero. Los argumentos que explican estos hechos son, principalmente, el carácter persistente de los PFCAs frente a la biodegradación y la potencial transformación biológica en PFCAs de compuestos precursores de PFCs como los fluorotelómeros y sulfonamidas. La emisión de 16 Σ PFCs al medio acuático como resultado del volumen anual de lixiviados generados en los 4 vertederos de RSU del Norte de España objeto de este estudio, se estimó en 1209 g/año. Finalmente, se concluye que sería conveniente continuar con la investigación realizada con el objetivo de identificar la presencia de los compuestos precursores de PFCs en los lixiviados, así como analizar la evolución de los PFCs en cada uno de los procesos de tratamiento de los lixiviados.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida de los Proyectos CTM2013-44081-R y CTM2016-75509-R (MINECO, España-FEDER 2014–2020).

Referencias

- [1] Ahrens L, Shoeib M, Harner T, Lee S. Ch, Guo R, Reiner E.J. (2011). Wastewater treatment plant and landfills as sources of polyfluoroalkyl compounds to the atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, 45, 8098–8105.
- [2] Prevedouros K., Cousins I.T., Buck R.C., Korzeniowski S.H. (2006). Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 32-44.
- [3] Benskin J.P., Li B., Ikononou M.G., Grace J.R., Li L.Y. (2012). Per- and polyfluoroalkyl substances in landfill leachate: patterns, time trends, and sources. *Environ. Sci. Technol.*, 46, 11532-11540.
- [4] Allred B.M., Lang J.R., Barlaz M.A., Field J.A. (2014). Orthogonal zirconium diol/C18 liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis of poly and perfluoroalkyl substances in landfill leachate. *J. Chromatogr. A.*, 1359, 202-211.
- [5] Huset C.A., Barlaz M.A., Barofsky D.F., Field J.A. (2011). Quantitative determination of fluorochemicals in municipal landfill leachates. *Chemosphere*, 82, 1380-1386.
- [6] Li B., Danon-Schaffer M.N., Li L.Y., Ikononou M.G., Grace J.R. (2012). Occurrence of PFCs and PBDEs in Landfill leachates from across Canada. *Water Air and Soil Pollution*, 223, 3365-3372.
- [7] Eggen T., Moeder M., Arukwe A. (2010). Municipal landfill leachates: a significant source for new and emerging pollutants. *Sci. Total Environ.*, 408, 5147-5157.
- [8] Busch J., Ahrens L., Sturm R., Ebinghaus R. (2010). Polyfluoroalkyl compounds in landfill leachates. *Environ. Pollut.*, 158, 1467-1471.
- [9] Perkola N., Sainio P, (2013), Survey of perfluorinated alkyl acids in Finish effluents, storm water, landfill leachate and sludge. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 20, 7979-7987.
- [10] Yan H., Cousins I.T., Zhang C., Zhou Q. (2015). Perfluoroalkyl acids in municipal landfill leachates from China: Occurrence, fate during leachate treatment and potential impact on groundwater. *Sci. Total Environ.*, 524-525, 23-31.
- [11] Gallen C., Drage D., Kaserzon S., Baduel C., Gallen M., Banks A., Broomhall S., Mueller J.F. (2016). Occurrence and distribution of brominated flame retardants and perfluoroalkyl substances in Australian landfill leachate and biosolids. *Journal of Hazardous Materials*, 312, 55–64.
- [12] Schaefer C.E., Andaya C., Urtiaga A., McKenzie E.R., Higgins .CP. (2015). Electrochemical treatment of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) in groundwater impacted by aqueous film forming foams (AFFFs). *J. Hazard. Mat.*, 295, 170–175.
- [13] Fuertes I., Gómez-Lavín S., Elizalde M.P., Urtiaga A. (2017). Perfluorinated alkyl substances (PFASs) in northern Spain municipal solid waste landfill leachates. *Chemosphere*, 168, 399-407.
- [14] Wang N., Liu J., Buck R.C., Korzeniowski S.H., Wolstenholme B.W., Folsom P.W., Sulecki L.M. (2011). 6:2 Fluorotelomer sulfonate aerobic biotransformation in activated sludge of waste water treatment plants. *Chemosphere*, 82, 853-858.
- [15] Soriano A., Gorri D., Urtiaga A. (2017). Efficient treatment of perfluorohexanoic acid by nanofiltration followed by electrochemical degradation of the NF concentrate. *Wat. Res.*, 112, 147-156.
- [16] Urtiaga A., Fernández-González C., Gómez-Lavín S., Ortiz I. (2015). Kinetics of the electrochemical mineralization of perfluorooctanoic acid on ultrananocrystalline boron doped conductive diamond electrodes. *Chemosphere*, 129, 20-26.
- [17] Gomez-Ruiz B., Gómez-Lavín S., Diban N., Boiteux V., Colin A., Dauchy X., Urtiaga A. (2017) Efficient electrochemical degradation of poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) from the effluents of an industrial wastewater treatment plant. *Chem. Eng. J.*, 322, 196-204.